Ueber Derivate

des

o-Amidobenzylalkohols

und

o-Oxybenzylalkohols.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

der hohen philosophischen Fakultät

der

kgl. bayer. Friedrich-Alexanders-Universität zu Erlangen

vorgelegt

von

Hermann Senninger
aus Wegscheid in Bayern.

Erlangen 1894.
Druck der Universitäts-Buchdruckerei von E. Th. Jacob.

UU

Gedruckt mit Genehmigung der hohen philosophischen Fakultät zu Erlangen.

Referent: Herr Prof. Dr. O. Fischer.

Seinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet

vom

Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535724_0200

Einleitung.

Der o-Amidobenzylalkohol entsteht, wie Friedländer und Henriques[1]) gezeigt haben, durch Reduktion des o-Nitrobenzylalkohols.

Bis vor wenigen Jahren wurde über den o-Amidobenzylalkohol verhältnismässig wenig gearbeitet, was seine Ursache darin findet, dass die Darstellung desselben mit grossen Schwierigkeiten verbunden war. Seitdem es jedoch gelungen ist, nach dem von Eugen Fischer[2]) aufgefundenen Verfahren, das o-Nitrobenzylchlorid und damit auch den o-Nitrobenzylalkohol leichter herzustellen, ist hiemit auch der o-Amidobenzylalkohol, dessen Studium besonders zur Herstellung ringförmig konstruierter Körper interessieren musste, bequemer zugänglich geworden.

Noch mehr vereinfacht wurde die Darstellung des o-Nitrobenzylalkohols durch C. Paal und Bodewig[3]), welche denselben darstellten, indem sie aus o-Nitrobenzylchlorid durch 8—10stündiges Kochen mit essigsaurem oder benzoesaurem Natron o-Nitrobenzylacetat resp. -benzoat herstellten und dasselbe mit siedender Schwefelsäure oder alkoholischer Kalilauge verseiften.

Das jüngste und einfachste Verfahren zur Darstellung des o-Nitrobenzylalkohols stammt von Söderbaum und Widmann[4]), welche genau einzuhaltende Mengenverhält-

1) Bericht XV, 2109.
2) Bericht XXII, 788 c.
3) Ber. XV, 2961.
4) Ber. XVII, 3290.

nisse von o-Nitrobenzylchlorid, entwässertem Kaliumkarbonat und Wasser 4 Stunden am Rückflusskühler kochen, wobei nach dem Erkalten der o-Nitrobenzylalkohol nadelförmig zurückbleibt und nach der Krystallisation aus Benzol eine Ausbeute liefert, welche 50 % des angewandten Chlorids beträgt.

C. Paal[1]) und Laudenheimer stellten eine grosse Anzahl Kondensationsprodukte des o-Amidobenzylalkohols mit Aldehyden und Ketonen her und erhielten grösstenteils gut krystallisierende Verbindungen.

Mit den Aldehyden reagiert derselbe in den meisten Fällen nach der Gleichung:

$$C_6H_4{<}^{NH_2}_{CH_2(OH)} + COH.R =$$

$$C_6H_4{<}^{N=CH.R}_{CH_2(OH)} + H_2O$$

Von Aldehyden wurden zu den Versuchen benutzt: Formaldehyd, Chloral, Acrolein, Furfurol, Benzaldehyd, m-Nitrobenzaldehyd, Salicylaldehyd, p-Oxybenzaldehyd, Piperonal, Vanillin, Cuminol und Zimmtaldehyd.

Eine auffallende Widerstandsfähigkeit zeigte der o-Amidobenzylalkohol gegen Ketone, von denen versucht wurden: Aceton, Chloraceton, Methyläthylketon, Diäthylketon, Acetessigester, Acetophenon, Benzophenon, Benzoin und Benzil. Von den angeführten Ketonen reagierte nur das Aceton in glatter Weise. o-Amidobenzylalkohol vereinigt sich mit Aceton unter Wasseraustritt ausserordentlich leicht zu i-Propylen o-Amidobenzylalkohol:

$$(CH_3)_2C = N - C_6H_4 . CH_2OH.$$

C. Paal und Laudenheimer untersuchten ferner die Einwirkung von Jodmethyl und Jodäthyl auf o-Amidobenzylalkohol: Die Einwirkung ist eine sehr langsame. Lässt man ein Gemisch der beiden Körper längere Zeit im Dunkeln stehen, so scheiden sich die betreffenden Jodhydrate krystallinisch ab, sind aber durch harzige gefärbte Produkte verunreinigt.

---

1) XXV, 2967.

Es gelang also nicht, auf diese Weise Homologe des Alkohols vom Typus

$$C_6H_4<\begin{matrix}NH\,.\,R\\CH_2OH\end{matrix}$$

herzustellen. Sie versuchten daher zu diesen Verbindungen auf andere Weise zu gelangen und zwar durch Reduktion der aus Aldehyden bezw. Ketonen und o-Amidobenzylalkohol entstandenen Kondensationsprodukte von der allgemeinen Formel:

$$C_6H_4<\begin{matrix}N=CH\,.\,R\\CH_2OH\end{matrix} \quad \text{resp.} \quad C_6H_4<\begin{matrix}N=CR_2\\CH_2OH\end{matrix}$$

Durch Addition von zwei Wasserstoffatomen mussten die gesuchten Derivate des o-Amidobenzylalkohols entstehen:

$$C_6H_4<\begin{matrix}N=CH\,.\,R\\CH_2OH\end{matrix} + 2H = C_6H_4<\begin{matrix}NH-CH_2R\\CH_2OH\end{matrix}$$

Als Ausgangsprodukt wurde gewählt der oben erwähnte i-Propylen o-Amidobenzylalkohol. Durch Reduktion desselben mit Natrium in alkoholischer Lösung entstand glatt der i-Propyl o-Amidobenzylalkohol

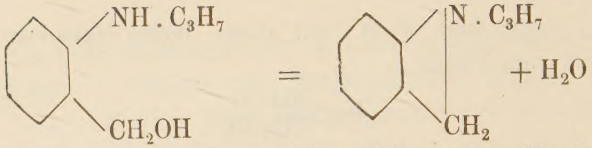
$$\begin{matrix}C_6H_4\,.\,N=C\,.\,(CH_3)_2\\|\\CH_2OH\end{matrix} + 2H = \begin{matrix}C_6H_4\,.\,NH\,.\,CH\,.\,(CH_3)_2\\|\\CH_2OH\end{matrix}$$

Während ersterer unzersetzt destilliert und bei Einwirkung wasserentziehender Mittel keine Wasserabspaltung erleidet, verliert der i-Propyl o-Amidobenzylalkohol beim Destillieren 1 Mol. Wasser nach folgender Gleichung:

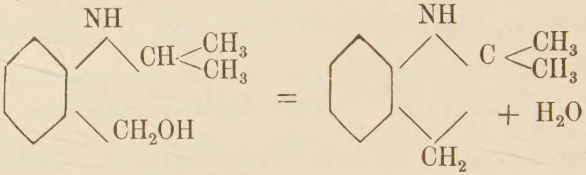
$$C_{10}H_{15}NO = C_{10}H_{13}N + H_2O.$$

Die Base $C_{10}H_{13}N$ destilliert unzersetzt etwas über 200°; der verhältnismässig niedrige Siedepunkt und die übrigen Eigenschaften deuten darauf hin, dass ihr die einfache Formel $C_{10}H_{13}N$ und nicht ein Vielfaches derselben zukommt, der Prozess demnach intramolekular stattgefunden hat. Hiebei kommen nun drei Möglichkeiten in Betracht.

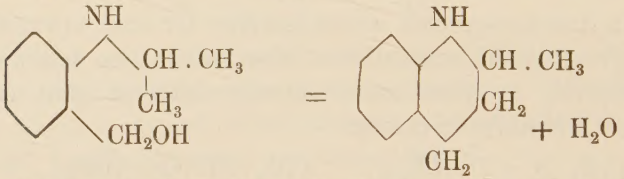
Entweder tritt das Hydroxyl mit dem Imidwasserstoff aus und es entsteht eine tertiäre Base, das i-Propyl o-Benzylenimid:



oder die Hydroxylgruppe vereinigt sich mit dem Wasserstoff des im Isopropyl enthaltenen Methins unter Bildung von Dimethyldihydrindol:



oder der Hydroxylrest entnimmt den Wasserstoff einem der beiden Methyle. In diesem Falle müsste das schon bekannte Tetrahydrochinaldin entstehen:

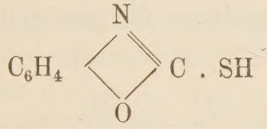


Die Entscheidung haben C. Paal und Laudenheimer dahin getroffen: „Die Base $C_{10}H_{13}N$ ist eine sekundäre Base, die erste Gleichung kommt daher nicht in Betracht. Sie ist ferner nicht identisch mit dem von Jackson [1]) und von v. Miller und Döbner [2]) dargestellten Tetrahydrochinaldin. Die Bildungsweise und Konstitution der Base $C_{10}H_{13}N$ wird daher nur durch die zweite Formelgleichung veranschaulicht; sie ist 2. Dimethyldihydrinol."

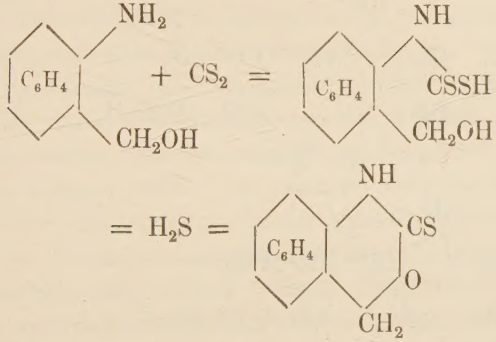
Durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf o-Amidophenol entsteht das Thiocarbamidophenol, Oxyphenylsenföl [3]) C_7H_5NSO. In analoger Weise reagiert der Schwefelkohlenstoff, wie C. Paal und Laudenheimer [4]) gefunden haben, auch auf den o-Amidobenzylalkohol.

1) Bericht XIV, 890.
2) Bericht XVI, 2467.
3) Bericht IX, 465.
4) Bericht XXV, 2978.

Die Entstehung des Thiocarbamidophenols kann in zwei Phasen verlaufend gedacht werden: Intermediär entsteht aus Schwefelkohlenstoff und o-Amidophenol die o-Oxyphenyldithiocarbaminsäure: $OH . C_6H_4 . NH . CSSH$, welche unter Schwefelwasserstoffabspaltung das Thiocarbamidophenol liefert:



In analoger Weise lässt sich auch die Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs auf den o-Amidobenzylalkohol durch folgende Formelgleichung veranschaulichen:



C. Paal und Laudenheimer bezeichnen diesen Körper von der Zusammensetzung C_8H_7NSO als Thiocumazon.

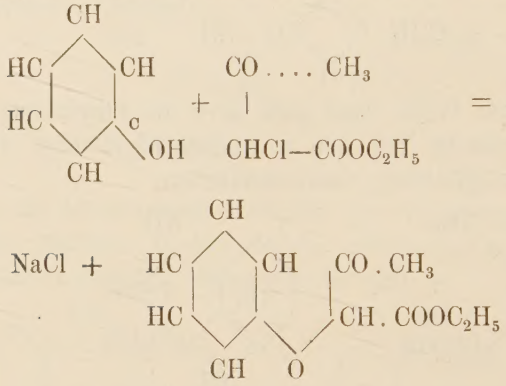
Die oben erwähnte Synthese des 2. Dimethyldihydrindols legte die Erwägung nahe, dass es gelingen müsste, durch Abspaltung von Wasser aus i-Propyl o-Oxybenzylalkohol, dessen Darstellung im experimentellen Teile beschrieben ist, zu einem hydrierten Derivat des Benzofurfurans zu gelangen.

Eine allgemein anwendbare Methode zur Darstellung von Furfuranderivaten der Naphthalinreihe entdeckte Hantsch[1]), indem er die Einwirkung von Chloracetessigester auf Phenole resp. deren Natriumverbindungen untersuchte. Die Bildung derartiger Furfurankörper vollzieht sich in zwei Phasen und

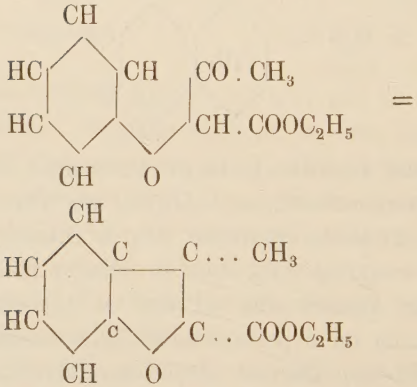
1) Ber. XIX, 1492.

zwar entsteht aus Chloracetessigester und dem betreffenden Natriumphenolat unter Abscheidung von Chlornatrium der entsprechende Phenonylacetessigester, sodann kondensiert sich dieser bisweilen von selbst, meist aber erst durch concentrierte Schwefelsäure zu dem betreffenden Furfuranderivat, z. B. bei Anwendung des gewöhnlichen Phenols:

I.



II.



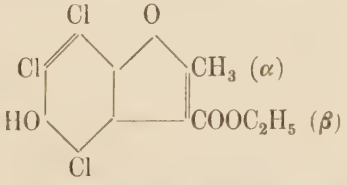
Man erhält also auf diese Weise einen α-Carbonsäureester des β-Methylfurfurans der Naphthalinreihe. Aehnlich wie die einwertigen Phenole durch Chloracetessigester erst Phenonylacetessigester, dann unter Wasserabspaltung Furfurancarbonsäureäther bilden, vermögen auch polyvalente Phenole zu reagieren. So wird beispielsweise ein Dioxybenzol einmal in Form seiner Mononatriumverbindung auf Chloracetessigester im Verhältnis gleicher Moleküle einwirkend,

hydroxylierte Cumaronderivate liefern, sodann aber auch als Dinatriumverbindung mit der doppelten Menge Chloracetessigester reagierend, Derivate von Benzodifurfuran bilden können.

Diese von Hantsch entdeckte Reaktion zur Darstellung komplizierter Furfuranabkömmlinge, wurde von ihm selbst am Phenol, wie oben erwähnt, und Resorcin, von E. Lang an den Kresolen und Phloroglucin, von G. Pfeiffer an den Naphtholen studiert.

Eine interessante Synthese zur Darstellung von Benzofurfuranderivaten entdeckte ferner M. Ikutta[1]) bei der Einwirkung von Acetessigester auf Chinone: Führt man Acetessigester in Benzol gelöst in die Natriumverbindung über, trägt unter Umschütteln Chloranil ein, erwärmt zum Schluss, filtriert und dampft die Benzollösung ein, so erhält man einen auf Zusatz von Alkohol krystallisierenden Rückstand, der sich durch Umkrystallisieren aus Alkohol in mechanisch zu trennende grosse orangefarbene Rhomboeder und gelbe Tafeln zerlegen lässt. Die ersteren sind Trichlorchinonacetessigester, die letzteren Dichlorchinondiazetessigester.

Der Trichlorchinonacetessigester $C_6Cl_3O_2(C_6H_9O_3)$ wird in alkoholischer Lösung durch Zinkstaub und Schwefelsäure zu Trichlorhydrochinonacetessigester reduziert. Wird nun dieses Hydrochinon mit Eisessig unter Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure gekocht, so geht es unter Wasserabspaltung in Trichlor-p-oxybenzofurfuran-α-methyl-β-carbonsäureester über:

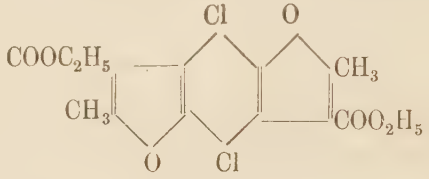


Während also die oben erwähnte Methode α-Methyl-β-carbonsäureätherderivate liefert, giebt die Methode von Hantsch α-Carbonsäureäther-β-methylderivate.

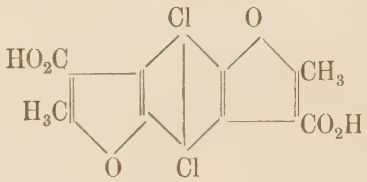
---

1) Journ. f. pr. Ch. 45 (65—83).

Der aus 2 Molekülen Natriumacetessigester und 1 Molekül Chloranil dargestellte p-Dichlorchinondiacetessigester $C_6Cl_2O_2(C_6H_9O_3)_2$ liefert ein Hydrochinon, welches durch Abspaltung von Wasser in p-Dichlor-p-difurfuran-α-dimethyl-β-dicarbonsäureäther übergeführt wird:



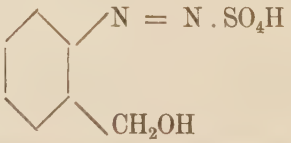
Durch alkoholisches Kali wird der Ester in die p-Dichlor-p-difurfuran-α-dimethyl-β-dicarbonsäure



übergeführt.

In vorliegender Arbeit wird berichtet über Diazotierung des o-Amidobenzylalkohols, die Paarung des diazotierten Alkohols mit Phenolen und Naphtholen, die Ueberführung des o-Amidobenzylalkohols in Saligenin, die Einwirkung von Epichlorhydrin auf o-Amidobenzylalkohol, Einwirkung von Jodalkylen auf denselben; ferner über die Darstellung von Isopropylsaligenin und den Versuch, durch Wasserabspaltung aus letzterem zu einem hydrierten Benzofurfuranderivat zu gelangen; endlich über die Einwirkung von Ammoniak und primären Aminen auf o-Oxybenzylalkohol (Saligenin).

Saures o-Diazobenzylalkoholsulfat.



Zur Darstellung der festen Diazoverbindung wurde nach

dem Verfahren von E. Knoevenagel[1]) die Base in der zehnfachen Menge absoluten Alkokols gelöst und die berechnete Quantität concentrierter Schwefelsäure zugegeben, wobei sich anfänglich das Sulfat als Krystallbrei abschied, welcher nach weiterem Schwefelsäurezusatz wieder in Lösung ging.

In die mit Eis gekühlte Mischung wurde nun Amylnitrit (etwas mehr als 1 Molekül) eingetragen und die Lösung eine Stunde sich selbst überlassen. Nach Verlauf dieser Zeit fällt Aether das Diazosalz in Nadeln aus. Von den zuerst auskrystallisierenden, dunkelgrünen Anteilen giesst man die Lösung zweckmässig ab und erhält dann auf weiteren Aetherzusatz schwach grünlich gefärbte, in Wasser leicht, in Alkohol schwer lösliche Nadeln der Diazoverbindung, welche bei ungefähr 50° verpuffen, wobei sie sich in eine voluminöse, hellbraune Masse verwandeln. In ganz farblosem Zustande wurde das Salz nie erhalten.

Analysen:

I. 0,180 Substanz ergaben 0,1786 $BaSO_4$

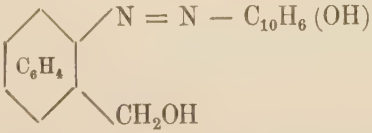
II. 0,4978 Substanz ergaben 0,491 $BaSO_4$.

Berechnet für $C_7H_8N_2SO_5$:	Gefunden:
34,46 % SO_3	I. 34 % SO_3
	II. 33,92 % SO_3.

Darstellung von Azofarbstoffen durch Paarung des diazotierten o-Amidobenzylalkohols mit

1) **α-Naphthol**
2) **β-Naphthol**
3) **m-Dioxybenzol.**

1) α-Naphthol-o-Azobenzylalkohol.



1) Ber. XXIII, 2994.

1 Molekül o-Amidobenzylalkohol wurde in Wasser gelöst, mit der für $2^1/_2$ Moleküle berechneten Menge HCl versetzt und in der Kälte mit 1 Molekül Natriumnitrit diazotiert. Diese Flüssigkeit wurde hierauf zu einer alkalischen Lösung von 1 Molekül α-Naphthol in Natronlauge gegeben, worauf auf Zusatz von Kochsalz das Natriumsalz des Azofarbstoffes ausfiel. Zur Herstellung des freien Farbstoffes wurde das Natriumsalz in viel Wasser gelöst und in der Kälte mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Der freie Farbstoff, in Wasser unlöslich, ist leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln. Aus Alkohol krystallisiert, bildet er bronzeglänzende Blättchen vom Sm.-P. 182°.

Analyse:

0,124 Substanz ergaben 0,3338 CO_2 und 0,0624 H_2O.

Berechnet für $C_{17}H_{14}N_2O_2$:	Gefunden:
73,38 % C	73,42 % C
5,04 % H	5,16 % H.

2) β-Naphthol-o-Azobenzylalkohol.

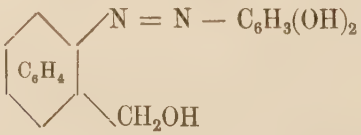
Die Darstellung dieses Farbstoffes geschah in analoger Weise wie die des vorhergehenden, auch die Löslichkeitsverhältnisse decken sich vollkommen mit denen von α-Naphthol-o-Azobenzylalkohol. Aus Alkohol krystallisiert, bildet er dunkelrotbraune, bei 185° schmelzende Nadeln mit metallischem Oberflächenglanz.

Analyse:

0,2084 Substanz ergaben 0,5612 CO_2 und 0,096 H_2O.

Berechnet für $C_{17}H_{14}N_2O_2$:	Gefunden:
73,38 % C	73,45 % C
5,04 % H	5,12 % H.

3) Resorcin-o-Azobenzylalkohol.



Die Darstellung dieses Farbstoffes geschah wiederum in der oben angeführten Weise; derselbe ist ebenfalls in Wasser unlöslich, leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln und krystallisiert aus Alkohol in schönen rotbraunen metallisch glänzenden Nädelchen von Sm.-P. 170°.

Analyse:

0,1462 Substanz ergaben 0,3425 CO_2 und 0,0657 H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{12}N_2O_3$:	Gefunden:
63,93 % C	63,89 % C
4,91 % H	5,0 % H.

Bei Versuchen, den diazotierten Amidoalkohol mit Phenol und Dimethylanilin zu kombinieren, wurden ebenfalls rote Azokörper erhalten, welche aber nicht in reinem Zustande isoliert werden konnten. Auch die Einwirkung von Diazobenzolchlorid in alkalischer und essigsaurer Lösung auf den Alkohol ergab kein befriedigendes Resultat, da hierbei nur rasch verharzende Produkte gewonnen wurden.

Saures o-Amidobenzylalkoholoxalat.

$C_7H_9NO \cdot C_2H_2O_4$ wurde durch Vermischen äquimolekularer Mengen der Komponenten in concentrierter, alkoholischer Lösung dargestellt. Es krystallisiert in weissen Nadeln, welche sich leicht in Wasser und heissem Alkohol, schwer in Aether lösen und bei 130° schmelzen. Das Salz enthält kein Krystallwasser.

Analyse:

0,207 Substanz ergaben bei 15° C. und 745 mm B. 12 ccm N.

Berechnet für $C_7H_9NO \cdot C_2H_2O_4$:	Gefunden:
6,57 % N	6,61 % N.

o-Amidobenzylalkohol-Pikrat.

$C_7H_9NO \cdot C_6H_3N_3O_7$ wurde wie das vorhergehende Salz dargestellt. Beim Verdunsten seiner alkoholischen Lösung erhält man feine, gelbe, verfilzte Nadeln vom Sm.-P. 110°,

die sich in Alkohol und Aether, weniger in Wasser lösen. Bei rascher Abscheidung fällt die Verbindung aus ihren Lösungen meist als gelbes Oel aus.

Analyse:

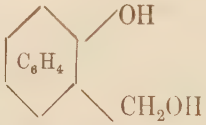
0,144 Substanz ergaben bei 17° C. und 735 mm B. 20,2 ccm N.

Berechnet für $C_7H_9NO \cdot C_6H_3N_3O_7$:	Gefunden:
15,91 % N	15,73 % N.

Reduktion des o-Amidobenzylalkohols.

Dieselbe geschah in bekannter Weise durch Einwirkung metallischen Natriums auf die alkoholische Lösung der Base. Als ausschliessliches Reduktionsprodukt wurde ein bei 190—192° siedendes, basisches Oel erhalten, welches sich als o-Toluidin erwies.

Darstellung von o-Oxybenzylalkohol aus o-Amidobenzylalkohol.



o-Oxybenzylalkohol oder Saligenin entsteht nach Piria[1]) durch Einwirkung verdünnter Säuren oder von Synaptase auf das in der Weidenrinde enthaltene Glycosid Salicin. Dasselbe wird unter dem genannten Einflusse in Saligenin und Glucose gespalten: $C_{13}H_{18}O_7H_{20} = C_7H_8O_2 + C_6H_{12}O_6$, ferner entsteht es beim Behandeln von Salicylaldehyd mit Natriumamalgam[2]), ferner nach Greene[3]) beim Erhitzen von 37 Teilen Phenol mit 3 Teilen Methylenchlorid, 4 Teilen Natronlauge und 5 Teilen Wasser auf 100°:

$C_6H_5OH + CHCl_2 + H_2O = C_7H_8O_2 + 2\,HCl.$

Eine bisher unbekannte Methode zur Herstellung des Saligenins beruht auf der Diazotierung des o-Amidobenzyl-

1) Annal. 56. 37.
2) Annal. 128. 179.
3) Amer. chem. Journal 2. 19.

alkohols und Ersetzung der Diazogruppe gegen Hydroxyl durch Kochen der Diazoverbindung mit viel Wasser nach der bekannten Sandmeyer'schen Reaktion.

1 Molekül o-Amidobenzylalkohol wurde in wenig Wasser gelöst, mit $1^1/_2$ Molekülen Schwefelsäure versetzt und das Sulfat in der Kälte mit 1 Molekül Natriumnitrit diazotiert und eine Stunde stehen gelassen. Hierauf wurde mit viel Wasser verdünnt und die Flüssigkeit so lange gekocht, als noch Gasentwicklung eintrat. Nunmehr wurde die Flüssigkeit auf dem Wasserbade eingeengt, von den sich ausscheidenden harzigen Bestandteilen abfiltriert und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdampfen desselben hinterblieb eine mit Harz durchsetzte Krystallmasse, welche durch Behandlung mit Tierkohle gereinigt wurde. Bei der nochmaligen Ausschüttelung der wässrigen Lösung mit Aether hinterblieben nach dem Verdampfen des letzteren die für Saligenin charakteristischen eisblumenförmigen rhombischen Tafeln vom Sm.-P. 82°.

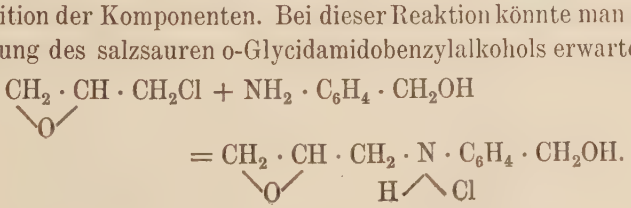
Analyse:

0,3585 Substanz ergaben 0,80 CO_2 und 0,21 H_2O.

Berechnet für $C_7H_8O_2$:	Gefunden:
67,74 % C	67,55 % C
6,45 % H	6,68 % H.

Einwirkung von Epichlorhydrin auf o-Amidobenzylalkohol.

Von den Reaktionsprodukten zwischen o-Amidobenzylalkohol einerseits und Methylal, Chlorkohlensäureäther, Chloraceton, Monochlorhydrin und Epichlorhydrin andererseits konnte bis jetzt nur die aus letzterem und dem Amidoalkohol entstehende Verbindung in wohlcharakterisierter Form dargestellt werden. Sie entsteht durch einfache Addition der Komponenten. Bei dieser Reaktion könnte man die Bildung des salzsauren o-Glycidamidobenzylalkohols erwarten:



$$CH_2 \cdot CH \cdot CH_2Cl + NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2OH = CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2OH.$$

Die neue Substanz ist jedoch kein Chlorhydrat, da sie durch Behandlung mit Alkalien in der Kälte nicht verändert wird. Das Chlor ist vielmehr ziemlich fest gebunden und kann nur durch Behandlung mit Natriumamalgam oder Natriumalkoholat eliminiert werden. Die Reaktion muss somit zwischen dem Aminrest der Base und der Aethylenoxydgruppe des Epichlorhydrins nach einer der beiden folgenden Gleichungen stattgefunden haben:

I. $\underbrace{CH_2 \cdot CH}_{O} \cdot CH_2Cl + NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2OH$

$$= CH_2Cl \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2OH$$

γ-Chlor-β-oxypropyl-o-amidobenzylalkohol.

II. $\underbrace{CH_2 \cdot CH}_{O} \cdot CH_2Cl + NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot OH$

$$= \begin{matrix} Cl \cdot CH_2 \\ HO \cdot CH_2 \end{matrix} > CH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2OH.$$

β-Chlor-β'-oxy-i-propyl-o-amidobenzylalkohol.

Zur Darstellung der Verbindung wird o-Amidobenzylalkohol mit der 2—3fachen Menge Epichlorhydrin ganz kurze Zeit zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten krystallisiert das Additionsprodukt langsam in aus Nadeln bestehenden, kleinen Kugeln oder Warzen aus, welche schliesslich die ganze Flüssigkeit erfüllen. Erhitzt man längere Zeit, so resultieren syrupöse Produkte, die nicht zum Krystallisieren zu bringen sind. Die Krystalle werden durch Waschen mit Ligroïn vom unangegriffenen Epichlorhydrin befreit und aus Benzol-Ligroïn umkrystallisiert. Es wurden so weisse, flache, bei 95° schmelzende Nadeln erhalten, welche nicht unzersetzt verflüchtigt werden können und sich ziemlich schwer in Wasser, leicht in den üblichen organischen Lösungsmitteln lösen.

Analyse:

0,1456 Substanz ergaben 0,297 CO_2 und 0,088 H_2O.

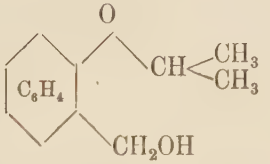
Berechnet für $C_{10}H_{14}O_2ClN$:	Gefunden:
55,68 % C	55,63 % C
6,49 % H	6,73 % H.

0,131 Substanz ergaben 0,086 AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
16,45 % Cl	16,26 % Cl

Die bereits in der Einleitung erwähnten Versuche von C. Paal und Laudenheimer, Jodalkyle auf o-Amidobenzylalkohol einwirken zu lassen, wurden unter den mannigfachsten Temperaturverhältnissen wiederholt. Es kann jedoch nur bestätigt werden, dass die Einwirkung eine sehr träge ist, dass bei längerem Stehen im Dunkeln sich die betreffenden Jodhydrate, gemischt mit harzigen Bestandteilen, abscheiden, welch letztere bei Anwendung höherer Temperatur in noch grösserer Menge auftreten.

Darstellung des i-Propyläthers des o-Oxybenzylalkohols.



Cannizaro und Körner[1]) stellten den Methyläther des Saligenins dar, indem sie Saligenin in Holzgeist lösten, die zur Bildung des Kaliumsalzes nötige Menge Kali zusetzten und mit der berechneten Menge Jodmethyl am Rückflusskühler kochten. Der gebildete Methyläther wurde mit Aether ausgezogen und vorher zur Bindung etwa unveränderten Saligenins noch Kali zugesetzt.

Der Aethyläther des Saligenins ist von K. Bötsch[2]) hergestellt worden: Das Kaliumsalz des Saligenins wurde in wässriger Lösung mit der berechneten Menge Aethyljodid in einer Champagnerflasche einer Temperatur von 100° ausgesetzt. Vor der Fraktion wurde der gebildete Aethyläther mit schwefliger Säure, Kaliumkarbonat und Wasser gewaschen.

Behufs Darstellung des i-Propylsaligenins wurden die beiden erwähnten Methoden zu Grunde gelegt, es stellte sich indessen heraus, dass in Bezug auf quantitativ günstigere Ausbeuten die Methode von Cannizaro und Körner vorzuziehen war.

1) Ber. V, 436.
2) Monatshefte I, 621.

3,2 gr metallisches Natrium wurden durch den Rückflusskühler in 40 gr absoluten Alkohols eingetragen, 18 gr Saligenin darin gelöst und durch den Kühler allmählich 25 gr Isopropyljodid, welches nach der von Morkownikoff[1]) angegebenen Methode dargestellt war, zugegeben.

Die Flüssigkeit wurde eine Stunde rückfliessend gekocht, mit Wasserdampf destilliert, das Destillat mit Aether ausgeschüttelt, über Kaliumkarbonat getrocknet, der Aether abdestilliert und der Rückstand fraktioniert. i-Propylsaligenin siedet bei 247°.

Analyse:

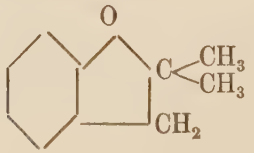
0,4834 i-Propylsaligenin ergaben 1,2749 CO_2 und 0,371 H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{14}O_2$:	Gefunden:
72,28 % C	71,94 % C
8,33 % H	8,48 % H.

Das zu den erwähnten Versuchen verbrauchte Saligenin wurde aus Salicin mittelst Synaptase hergestellt. Die praktische Ausführung war in Kurzem folgende:

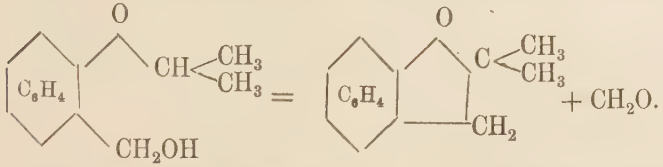
500 gr süsse Mandeln wurden fein zerquetscht, mit Aether extrahiert, der Rückstand mit Wasser emulgiert, die Emulsion mit Essigsäure coaguliert und das die Synaptase enthaltende Filtrat direkt verwendet. Die auf diese Weise erhaltene Menge Synaptase genügte vollständig, 500 gr Salicin zu spalten. Das Salicin wurde vorher mit ca. 1 Liter Wasser zu einem Brei angerieben; die Einwirkung des Emulsins geschah auf dem Wasserbade bei einer 40° nicht übersteigenden Temperatur.

Dimethyldihydrobenzofurfuran (cumaron).



1) Annalen 138, 364.

i-Propylsaligenin konnte durch Wasserabspaltung in Dimethyldihydrobenzofurfuran übergeführt werden:



Die Wasserabspaltung wurde in folgender Weise ausgeführt:

Das i-Propylsaligenin wurde eine Stunde unter Beigabe einiger Körnchen Kaliumkarbonat rückfliessend gekocht, nach Beendigung der Reaktion mit Wasserdampf übergetrieben, das Destillat mit Aether ausgeschüttelt, der Aether abdestilliert und der Rückstand fraktioniert. Es konnte hierbei kein konstanter Siedepunkt erhalten werden. Die Fraktion 190—230 wurde mehrfach analysiert, die Resultate zeigten indessen, dass zwar ein hoher Prozentsatz Hydrofurfuran sich gebildet hatte, die Wasserabspaltung indessen eine unvollkommene gewesen war.

Analyse:

0,5096 Substanz ergaben 1,428 CO_2 und 0,404 H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{12}O$:	Gefunden:
81,10 % C	76,33 % C
8,11 % H	8,6 % H.

Die mannigfach angestellten Versuche, mittelst anderer wasserentziehender Mittel zum Ziele zu gelangen, waren von wenig Erfolg begleitet; es zeigte sich sogar, dass entwässertes Natriumacetat und Essigsäureanhydrid nicht im entferntesten in der gewünschten Weise einwirken.

Einwirkung von Ammoniak und primären Aminen auf o-Oxybenzylalkohol (Saligenin).

Die Darstellung des o-Oxybenzylamins, $\overset{1}{HO}\cdot C_6H_4\cdot\overset{2}{CH_2}\cdot NH_2$, ist nach den Untersuchungen H. Goldschmidt's und H. W. Ernst's[1]) nur auf einem ziemlich umständlichen

1) Ber. 23, 2740.

Wege aus o-Anisaldehyd gelungen. Weniger kompliziert gestaltet sich die Darstellung seiner Homologen vom Typus $\overset{1}{HO} \cdot C_6H_4 \cdot \overset{2}{CH_2} \cdot NH \cdot R$, welche, wie O. Fischer und O. Emmerich[1]) gezeigt haben, durch Reduktion der aus Salicylaldehyd und primären Aminen entstehenden Kondensationsprodukte erhalten werden können.

In der Absicht, auf einem möglichst einfachen Wege zu den genannten Basen zu gelangen, habe ich alkoholisches Ammoniak und primäre aromatische Amine auf o-Oxybenzylalkohol einwirken lassen, in der Erwartung, dass sich die Reaktion nach folgenden Gleichungen vollziehen würde:

I. $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot OH + NH_3 = H_2O + HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH_2$.

II. $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot OH + NH_2 \cdot R = H_2O + HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot R$.

Diese Erwartungen haben sich auch bezüglich der nach der II. Gleichung verlaufenden Reaktion vollkommen erfüllt. Man braucht nur o-Oxybenzylalkohol mit primären, aromatischen Aminen kurze Zeit zu erhitzen, um in quantitativer Ausbeute die sekundären Oxybasen zu gewinnen.

Die Einwirkung des Ammoniaks auf das Saligenin nimmt dagegen nicht den gehofften einfachen Verlauf. Erhitzt man die Komponenten auf ungefähr 140°, so entsteht in reichlicher Menge eine gut krystallisierende Substanz von der empirischen Zusammensetzung $C_{14}H_{15}NO_2$.

Diese Substanz erwies sich identisch mit dem von O. Fischer und O. Emmerich (loc. cit.) durch Reduktion

$$HO \cdot C_6H_4 \cdot CH \diagdown\!\!\diagup N$$

des Hydrosalicylamids, $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH \quad$ mit Natrium

$$HO \cdot C_6H_4 \cdot CH \diagdown\!\!\diagup N$$

dargestellten o-Dioxybenzylamin. Die Bildungsweise derselben nach meiner Methode aus o-Oxybenzylalkohol und alkoholischem Ammoniak wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:

$$2\,HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot OH + NH_3 = 2\,H_2O + HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH.$$

1) Ann. d. Chem. 241, 343.

Ein zweites, durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Saligenin entstehendes, basisches Kondensationsprodukt wird erhalten, wenn man die Komponenten unter Druck einige Zeit auf 180—200° erhitzt.

Es bildet sich eine amorphe, gelb gefärbte Substanz, welche durch ihre Unlöslichkeit in Säuren, Alkalien und sämtlichen organischen Lösungsmitteln gekennzeichnet ist. Die Analysen stimmen annähernd auf die Formel $C_{35}H_{33}O_5N$. Die Bildungsweise der Substanz aus o-Oxybenzylalkohol und Ammoniak würde unter Zugrundelegung obiger Formel in folgender Gleichung Ausdruck finden:

$$5\,C_7H_8O_2 + NH_3 = C_{35}H_{33}O_5N + 5\,H_2O.$$

Bekanntlich liefert der o-Oxybenzylalkohol unter dem Einflusse wasserentziehender Mittel amorphe Kondensationsprodukte von komplizierter Zusammensetzung, wie solche unter dem Namen „Saliretin“ von Gerhardt[1]) und von Beilstein und Seelheim[2]) beschrieben wurden. Meine Substanz dürfte wohl in naher chemischer Beziehung zu diesen Körpern stehen und als ein stickstoffhaltiges Substitutionsprodukt derselben aufzufassen sein. Ich nenne daher die neue Base „Saliretazin.“

o-Dioxybenzylamin, $C_{14}H_{15}NO_2$.

Behufs Darstellung desselben wird o-Oxybenzylalkohol (1 Teil) mit gesättigtem alkoholischem Ammoniak (3 Teile) drei Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 140—145° erhitzt. Beim Erkalten hat sich der grösste Teil der Oxybase in schönen, weissen Nadeln abgeschieden, welche durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol in analysenreiner Form erhalten werden. Die Mutterlauge, welche neben harzigen Produkten und unverändertem Saligenin auch geringe Mengen

1) Ann. de chim. et de phys. (III) 7, 228.

2) Ann. de Chem. 117, 83. Beilstein und Seelheim haben bei der Einwirkung von alkoholischen Ammoniak auf Saligenin ein Produkt erhalten, welches der Hauptsache nach aus unverändertem Ausgangsmaterial neben geringen Mengen einer nicht isolierten stickstoffhaltigen Substanz bestand.

der Base gelöst enthält, wurde nach dem Verdunsten des alkoholischen Ammoniaks mit warmem Wasser behandelt, welches allein das unangegriffene Saligenin auflöst. Den unlöslichen Rückstand behandelt man mit verdünnter Natronlauge, filtriert wenn nötig, säuert mit verdünnter Schwefelsäure an, bis sich der zuerst entstandene Niederschlag der Hauptsache nach wieder gelöst hat, und filtriert von in der Säure unlöslichen harzigen Produkten ab. Aus dem sauren Filtrat wird das Dioxybenzylamin neben amorphen, basischen Substanzen mit Soda gefällt und von den Verunreinigungen durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol befreit.

Man erhält ungefähr 40 – 50% der theoretischen Menge; doch stellt sich die Totalausbeute an o-Dioxybenzylamin erheblich höher, weil das unangegriffene Saligenin leicht zurückgewonnen und wieder in den Prozess eingeführt werden kann.

Die Base ist leicht löslich unter Salzbildung in ätzenden Alkalien, Mineralsäuren und Essigsäure. Zusatz von Wasser bewirkt keine Dissociation der Salzlösungen. Von Wasser, kohlensauren Alkalien und Ligroïn wird sie nur spurenweise aufgenommen.

Behufs Identifizierung wurde das Dioxybenzylamin nach dem Verfahren von O. Fischer und Emmerich (loc. cit.) aus Hydrosalicylamid[1]) bereitet. Die Substanz war von der aus Saligenin dargestellten nicht zu unterscheiden. Beide Präparate schmolzen an demselben Thermometer übereinstimmend bei 168°. (Emmerich giebt den Schmelzpunkt 170° an).

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{15}NO_2$.

Prozente: C 73.36, H 6.55, N 6.12.

Gef. „ „ 72.98, 73.10, 72.72, 72.82 „ 6.91, 6.86, 6.60, „ 6.49.

Eine Lösung des o-Dioxybenzylamins in verdünnter Schwefel- oder Salzsäure färbt sich auf Zusatz von Natriumnitrit unter Gasentwicklung rotbraun, wobei sich einige ebenso gefärbte, harzige Floken abscheiden. Dasselbe Ver-

1) Der Schmelzpunkt des Hydrosalicylamids liegt nach Herzfeld bei 145° (diese Berichte 10, 1271). Ich fand ihn bei Präparaten von verschiedenen Darstellungen stets zu 156°.

halten zeigt die Oxybase aus Hydrosalicylamid. Durch Extraktion mit Aether erhält man braune, amorphe, phenolartig riechende Zersetzungsprodukte.

Dioxybenzylaminchlorhydrat, $C_{14}H_{15}NO_2 \cdot HCl$, wurde durch Auflösen der Base in alkoholischer Salzsäure und vorsichtigen Zusatz von Aether in kleinen, weissen, seideglänzenden, flachen Nädelchen erhalten. Es ist leicht löslich in Wasser und Alkohol. Aus wässriger Lösung krystallisiert es nur langsam. Das Salz giebt mit Eisenchlorid eine schön violette Farbenreaktion. (Die des Saligenins ist blau.)

Der Schmelzpunkt des salzsauren Salzes liegt scharf bei 190°. Emmerich fand denselben bei 144°. Es wurde daher zum Vergleich das Chlorhydrat auch aus der nach dem Fischer-Emmerich'schen Verfahren gewonnenen Oxybase dargestellt. Es zeigte genau dasselbe Aussehen wie das vorstehend beschriebene Salz und schmilzt ebenfalls scharf bei 190°. An einer Identität der beiden Chlorhydrate ist daher nicht zu zweifeln.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{15}NO_2 . HCl$.

Prozente HCl 13.75.

Gef. „ „ 13.68.

Durch Erhitzen des Dioxybenzylamins mit Essigsäureanhydrid wurde nach dem Zerstören des überschüssigen Anhydrids eine dickflüssige, in Wasser unlösliche **Acetylverbindung** erhalten. Da es nicht gelang, die Substanz in einer die Reinheit verbürgenden Form zu erhalten, so wurde von einer Analyse Abstand genommen. Schliesslich sei erwähnt, das es nicht möglich war, durch Erhitzen des Saligenins mit wässrigem Ammoniak Dioxybenzylamin zu erhalten.

Saliretazin $C_{35}H_{33}O_5N$.

Während, wie vorstehend gezeigt wurde, aus Saligenin und alkoholischem Ammoniak bei 140° Dioxybenzylamin entsteht, bildet sich die in der Ueberschrift genannte Base und zwar ausschliesslich, wenn man bei höherer Temperatur — 180—200° — unter sonst gleichen Versuchsbedingungen operiert. Der Röhreninhalt stellt nach dem Erkalten eine

intensiv gelbe, von alkoholischem Ammoniak durchtränkte, aus kleinen Körnchen und Kügelchen bestehende Masse dar, deren bemerkenswerteste Eigenschaften ihre grosse Schwerlöslichkeit und Widerstandsfähigkeit gegen chemische Eingriffe bilden. Die Substanz, welche durch Auskochen mit Wasser von unangegriffenem alkoholischem Ammoniak befreit wurde, löst sich weder in Alkalien noch in Säuren. Aether, Alkohol, Amylalkohol, Chloroform, Aceton, Eisessig, Essigäther, Ligroïn, Benzol, Benzoësäureäthyläther, Phenol, Nitrobenzol und Anilin nehmen den Körper in der Kälte und bei Siedetemperatur entweder gar nicht oder nur spurenweise auf. An eine Reinigung desselben durch Umkrystallisieren war daher nicht zu denken.

Die Substanz zeigt keinen Schmelzpunkt und zersetzt sich erst weit über 300°.

Analyse: Ber. für $C_{35}H_{33}O_5N$.

Prozent: C 76.78, H 6.03, N 2.56.

Gef. „ „ 76.59, 76.45, „ 6.81, 6.90, „ 2.77.

Das Saliretazin ist eine schwache Base. Uebergiesst man es mit concentrierter Salzsäure, so färbt es sich weiss unter Bildung eines unlöslichen, wenig beständigen Chlorhydrates, welches auf Zusatz von Wasser unter Gelbfärbung in seine Komponenten zerfällt.

Auch beim Erwärmen mit alkoholischer Salzsäure, concentrierter Schwefelsäure oder rauchender Salpetersäure wird die Base nicht merklich angegriffen oder gelöst.

o - Oxybenzylanilin $C_6H_4\overset{1}{\underset{2}{<}}\begin{matrix}CH_2\\OH\end{matrix} \cdot NH \cdot C_6H_5$.

Diese von O. Fischer und O. Emmerich (l. c.) durch Reduktion des o-Oxybenzylidenanilins dargestellte Base entsteht mit quantitativer Ausbeute, wenn 1 Tl. o-Oxybenzylalkohol mit ungefähr 5 Tle. Anilin zehn Minuten gekocht wird. Das im überschüssigen Anilin gelöste o-Oxybenzylanilin wird von ersterem durch Destillation im Wasserdampfstrom getrennt. Die Oxybase bleibt als krystallinische Masse im Destillationsrückstand und wird durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol gereinigt. Man kann die Base auch vom

überschüssigen Anilin durch Zusatz verdünnter Essigsäure, welche nur dieses löst, befreien.

Der Schmelzpunkt der gereinigten, in Blättchen krystallisierenden Substanz, welche sich schwer in Wasser und Ligroïn, leicht in den anderen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln löst, ist konstant bei 108°.

Analyse:

0,2814 Substanz ergaben 0,8041 CO_2 und 0,1646 H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{13}NO$:	Gefunden:
78,39 % C	77,94 % C
6,53 % H	6,5 % H.

0,26 Substanz ergaben bei 18° T. und 748 mm B. 16 ccm N.

Berechnet:	Gefunden:
7,03 % N	6,90 % N.

Das o-Oxybenzylanilin zeigt neben seinen basischen Eigenschaften auch die einer schwachen Säure. Es löst sich in verdünnter Natronlauge und wird daraus durch Kohlensäure wieder gefällt. Aus concentrierter Natronlauge scheidet sich ein in concentrisch gruppierten, seideglänzenden Nadeln krystallisierendes Natriumsalz $NaO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$ ab, welches ziemlich unbeständig ist und sowohl durch Wasser als auch bei längerem Liegen an der Luft dissociirt wird.

Das **Chlorhydrat**, $C_{13}H_{13}NO \cdot HCl$, von O. Fischer und Emmerich zuerst dargestellt, wurde durch Verdunsten einer Lösung der Base in alkoholischer Salzsäure erhalten.

Aus Wasser kann es nicht umkrystallisiert werden, da bei längerem Stehen der wässrigen Lösung Dissociation eintritt und die freie Base auskrystallisiert.

Analyse:

Berechnet für $C_{13}H_{13}NO \cdot HCl$:	Gefunden:
15,49 % HCl	15,60 % HCl.

Das **Nitrosamin** $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N{<}^{NO}_{C_6H_5}$ wurde auf Zusatz von Natriumnitrit zur Lösung der Base in über-

schüssiger Salzsäure als dickes, rotgelbes Oel, der Analyse zufolge in annähernd reinem Zustande erhalten. Beim Aufbewahren tritt langsam Zersetzung ein.

Analyse:

0,2512 Substanz ergaben bei 18° T. und 739 mm B. 28,2 ccm N.

Berechnet für $C_{13}H_{12}N_2O_2$:	Gefunden:
12,28 %	12,59 %.

Das **o-Acetoxybenzylanilin**, $CH_3CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2NH \cdot C_6H_5$, wurde durch Kochen der Base mit Essigsäureanhydrid nach Zerstörung des letzteren mit Sodalösung als krystallinische Masse erhalten, welche durch Umkrystallisieren aus heissem, verdünnten Alkohol in Gestalt weisser, länglicher Blätter vom Sch.-P. 96° abgeschieden wird. Die Verbindung ist unlöslich in verdünntem Aetzkali, was nur der Fall sein kann, wenn das Phenolhydroxyl acetyliert worden ist, schwer in Ligroïn, leicht in Essigäther, Alkohol und Benzol löslich und destilliert unzersetzt bei hoher Temperatur.

Analyse:

0,2588 Substanz ergaben 0,7051 CO_2 und 0,1467 N_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{15}NO_2$:	Gefunden:
74,68 % C	74,32 % C
6,22 % H	6,39 % H.

0,2314 Substanz ergaben 12 ccm N bei 18° T. und 744 mm B.

Berechnet für $C_{15}H_{15}NO_2$:	Gefunden:
5,81 % N	5,86 % N.

o - Oxybenzyl - p - toluidin $C_6H_4{}^{1}_{2}\!\!<\!\!\begin{matrix}CH_2 \cdot N^4 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \\ OH\end{matrix}$

entsteht bei kurzem Kochen von 1 Tl. Saligenin mit 3 - 4 Tle. p-Toluidin. Zur Trennung vom Ueberschuss des letzteren wurde die Masse mit verdünnter Natronlauge, welche die Oxybase aufnimmt, zweimal ausgekocht und die Lösung von dem in der Kälte wieder erstarrten p-Toluidin abgegossen. Die freie Base fällt beim Ansäuern der alkalischen Flüssig-

keit mit verdünnter Essigsäure in Form feiner, weisser Nädelchen aus. Die aus verdünntem Alkohol umkrystallisierte und so in schönen, weissen, flachen Nadeln erhaltene Substanz zeigte den von O. Fischer und Emmerich angegebenen Sch.-P. 116°. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

Analyse:

0,2216 Substanz ergaben 0,6389 CO_2 und 0,1455 H_2O.

Berechnet für $C_{14}H_{15}NO$:	Gefunden:
78,87 % C	78,64 % C
7,04 % H	7,30 % H.

0,183 Substanz ergaben 11 ccm N bei 13° T. und 735 mm B.

Berechnet:	Gefunden:
6,57 % N	6,86 % N.

Vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium des Herrn Professor Dr. O. Fischer zu Erlangen auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Professor Dr. C. Paal ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. C. Paal, an dieser Stelle den herzlichsten Dank auszusprechen für die mir in Rat und That gezeigte gütige Unterstützung, sowie auch Herrn Professor Dr. O. Fischer für das dem Verlaufe dieser Arbeit entgegengebrachte Interesse bestens zu danken.

Lebenslauf.

Ich, Hermann Senninger, geboren am 28. Dezember 1866 als Sohn des kgl. bayr. Zollverwalters Jos. Senninger in Wegscheid, besuchte die Vorschule in Passau, das Gymnasium in Passau und Regensburg, trat Oktober 1882 in die Apothekerlehre, bestand Sept. 1885 das Gehilfenexamen in Stuttgart, konditionierte die gesetzmässigen 3 Jahre vorzugsweise in Leipzig, bezog in den folgenden Jahren die Universitäten Leipzig, München und Erlangen, woselbst ich im Frühjahr 1892 die pharmaceutische Approbationsprüfung mit Erfolg ablegte.

Von S. S. 1892 bis S. S. 1894 war ich hierauf in Erlangen als Student der Chemie immatrikuliert und während dieser Zeit 2 Semester als Hilfsassistent in der analytischen Abteilung des Institutes verwendet.